

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-145832

(P 2 0 0 1 - 1 4 5 8 3 2 A)

(43) 公開日 平成13年 5月29日 (2001. 5. 29)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード (参考)
B01J 20/30		B01J 20/30	4D012
B01D 53/02		B01D 53/02	Z 4G066

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全4頁)

(21) 出願番号	特願平11-329832	(71) 出願人	000000284 大阪瓦斯株式会社 大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号
(22) 出願日	平成11年11月19日 (1999. 11. 19)	(72) 発明者	関 建司 大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号 大阪瓦斯株式会社内
(出願人による申告) 国等の委託研究の成果に係る特許出願 (平成11年度新エネルギー・産業技術総合開発機構『即効的・革新的エネルギー環境技術開発』「吸着材を用いた新規な天然ガス貯蔵技術開発」に係る委託研究、産業活力再生特別措置法第30条の適用を受けるもの)		(72) 発明者	岸本 章 大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号 大阪瓦斯株式会社内
		(74) 代理人	100065215 弁理士 三枝 英二 (外8名)
		Fターム(参考)	4D012 BA03 4G066 AA05B CA43 CA51 DA04 DA05 GA40

(54) 【発明の名称】 蓄熱機能付き吸着材およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 吸着材の性能を向上させる。

【解決手段】 温度変化に応じて潜熱の吸収および放出を生じる相変化物質をマイクロカプセル中に封入した蓄熱材と吸着材からなる潜熱蓄熱型吸着材。

【特許請求の範囲】

【請求項1】温度変化に応じて潜熱の吸収および放出を生じる相変化物質をマイクロカプセル中に封入した蓄熱材と吸着材からなる潜熱蓄熱型吸着材。

【請求項2】吸着材と蓄熱材が均一混合された粉末状の請求項1に記載の潜熱蓄熱型吸着材。

【請求項3】請求項1又は2に記載の潜熱蓄熱型吸着材を必要に応じてバインダーと共に成型してなる潜熱蓄熱型吸着材成形体。

【請求項4】懸濁媒体に、温度変化に応じて潜熱の吸収および放出を生じる相変化物質をマイクロカプセル中に封入した蓄熱材を懸濁させて形成したスラリーと吸着材を混合し、乾燥することを特徴とする粉末状の潜熱蓄熱型吸着材の製造方法。

【請求項5】温度変化に応じて潜熱の吸収および放出を生じる相変化物質をマイクロカプセル中に封入した粉末状の蓄熱材と吸着材を均一混合することを特徴とする潜熱蓄熱型吸着材の製造方法。

【請求項6】懸濁媒体に、温度変化に応じて潜熱の吸収および放出を生じる相変化物質をマイクロカプセル中に封入した蓄熱材を懸濁させて形成したスラリーからなる蓄熱材と吸着材を混合し、必要に応じてバインダーと共に成型することを特徴とする潜熱蓄熱型吸着材成形体の製造方法。

【請求項7】請求項1～3のいずれかに記載の潜熱蓄熱型吸着材にガス及び／又は蒸気を吸着させる吸着方法。

【請求項8】ガスがメタンを主成分とするガスである請求項7に記載の吸着方法。

【請求項9】請求項1～3のいずれかに記載される吸着材を用いたガス混合物の分離方法。

【請求項10】分離されるガス混合物が、天然ガス、メタンとCO₂の混合ガスまたは酸素と窒素の混合ガスである請求項9に記載の分離方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、温度変化に応じて潜熱の吸収および放出を生じる相変化物質をマイクロカプセル中に封入した蓄熱材と吸着材からなる潜熱蓄熱型吸着材、その製造方法およびその潜熱蓄熱型吸着材を用いたガス及び／又は蒸気の吸着（またはガス貯蔵）およびガス混合物の分離方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、各種のガス、液体、蒸気等の吸脱着の際に出入りする熱は、何の対策もせずにそのままか、外部より水等の媒体を流すことにより温度をコントロールするか、熱伝導率の高い物質を挿入することにより外部に熱を逃がしたり、熱容量の高い物質を混合し温度上昇率を抑える、または蓄熱材を銅パイプのような熱伝導の高い金属でシールし吸着材に混合することにより温度をコントロールしていた。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】上記のような技術によれば、吸脱着熱により温度が上昇下降したり、吸着材の充填量が少なくなる為、十分な吸着量および脱着量が得られない為本来の吸着材の性能を引き出せない。また、外部より水等の媒体を流した場合は、媒体の近傍は温度コントロールが容易であるが、吸着材の熱伝導が低い為、吸着材の内部まで温度をコントロールするには時間を要する。また、媒体を流す為の設備および運転の為のユーティリティが必要である。銅パイプの場合、吸着材中に均一に混合することが困難であり、パイプ内部まで熱が伝導し難い為、効率が悪くかなりの量の蓄熱剤が必要である。

【0004】従って、本発明の目的は、上記欠点に鑑み、吸脱着の際の熱を効率よく貯蔵でき、本来の吸脱着性能を維持できる吸着材を提供することにある。また、蓄熱剤の量によっては、常に等温にて吸脱着の操作ができる吸着材を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記課題を達成すべく検討を行なった結果、相変化する物質を内包したマイクロカプセルと吸着材を混合し、その状態にて使用するかまたは成型体にして使用することにより、吸脱着に伴う熱による性能低下、吸着時の温度上昇および脱着時の温度降下を防止することが可能となり本発明に至った。

【0006】マイクロカプセルに潜熱の吸収および放出を生じる相変化物質を封入した物質は、保温剤ないし冷熱搬送媒体としての用途は知られていたが（特開平9-31451号公報、特開平9-221665号公報）、吸着材との併用については知られていなかった。

【0007】本発明は、以下の項1～項10を提供するものである。

項1. 温度変化に応じて潜熱の吸収および放出を生じる相変化物質をマイクロカプセル中に封入した蓄熱材と吸着材からなる潜熱蓄熱型吸着材。

項2. 吸着材と蓄熱材が均一混合された粉末状の項1に記載の潜熱蓄熱型吸着材。

項3. 項1又は2に記載の潜熱蓄熱型吸着材を必要に応じてバインダーと共に成型してなる潜熱蓄熱型吸着材成形体。

項4. 懸濁媒体に、温度変化に応じて潜熱の吸収および放出を生じる相変化物質をマイクロカプセル中に封入した蓄熱材を懸濁させて形成したスラリーと吸着材を混合し、乾燥することを特徴とする粉末状の潜熱蓄熱型吸着材の製造方法。

項5. 温度変化に応じて潜熱の吸収および放出を生じる相変化物質をマイクロカプセル中に封入した粉末状の蓄熱材と吸着材を均一混合することを特徴とする潜熱蓄熱型吸着材の製造方法。

項 6. 懸濁媒体に、温度変化に応じて潜熱の吸収および放出を生じる相変化物質をマイクロカプセル中に封入した蓄熱材を懸濁させて形成したスラリーからなる蓄熱材と吸着材を混合し、必要に応じてバインダーと共に成型することを特徴とする潜熱蓄熱型吸着材成形体の製造方法。

項 7. 項 1～3 のいずれかに記載の潜熱蓄熱型吸着材にガス及び／又は蒸気を吸着させる吸着方法。

項 8. ガスがメタンを主成分とするガスである項 7 に記載の吸着方法。

項 9. 項 1～3 のいずれかに記載される吸着材を用いたガス混合物の分離方法。

項 10. 分離されるガス混合物が、天然ガス、メタンと CO_2 の混合ガスまたは酸素と窒素の混合ガスである項 9 に記載の分離方法。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明に使用される相変化を伴う物質としては、融点あるいは凝固点を有する化合物であれば使用可能であるが、好ましい化合物としてはテトラデカン、ペンタデカン、オクタデカン、エイコサン、ド
20 コサンなどの直鎖の脂肪族炭化水素、天然ワックス、石油ワックスおよび $\text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 等の無機化合物の水和物が好ましい。相変化を伴う物質は、2 種類以上を混合することも可能である。

【0009】また場合によっては、相変化を伴う化合物の過冷却現象を防止する為に、その相変化を伴う化合物の融点より高融点の化合物を含有しても良い。高融点化合物の含有濃度は相変化物質に対して 0.5wt%～30wt% の範囲で含有され、好ましくは 1%～15wt% の範囲で含有させることが望ましい。高融点化合物の具体的例としては
30 脂肪族炭化水素化合物、芳香族化合物、エステル類、カルボン酸類、アルコール類、アミド類等が挙げられる。具体的には、例えば相変化を伴う化合物としてテトラデカンを用いた場合は、セチルアルコール、ステアリルアルコール、エイコサノール、ミリスチン酸、ペヘン酸、ステアリル酸アミド、エチレンビスオレイン酸等が挙げられる。これらは 2 種類以上組み合わせてもかまわない。

【0010】本発明において用いられる相変化を伴う化合物をマイクロカプセル化する手法は、コアセルベーション法、界面重合法、in-situ 法、酵母菌を用いた手法等既存技術を用いることが可能であり、いずれの手法においても本発明の効果は達成させ得る。

【0011】マイクロカプセルの粒径のコントロールはカプセル化する際の乳化剤の種類と濃度、乳化時の温度および時間、乳化方法等の因子により変動するため実験により最適な条件が設定される。

【0012】吸着材としては、活性炭、シリカゲル、ゼオライトおよび有機金属錯体等が使用可能である。

【0013】懸濁媒体としては、水が特に好ましいが、

メタノール、エタノール、プロパノールなどのアルコール、アセトンなどの水混和性の溶媒が使用できる。

【0014】本発明の潜熱蓄熱型吸着材において、蓄熱材と吸着材の比率は両者の性能に基づき当業者が適宜決定できる。

【0015】上記手法により選ばれたマイクロカプセル分散液と吸着材を均一に混合して、そのままの状態にて押し出し等の成型し、目的物の成形体を得ることができる。また混合溶液を乾燥させることにより粉末状の目的物を
10 得ることができる。また、マイクロカプセルの分散液を乾燥させた粉末状のマイクロカプセルと吸着材を均一に混合し、粉末の目的物およびそれを成型することにより成型体の目的物を得ることができる。成形は、粉末状の蓄熱材と吸着材を混合して圧縮成形等により成形してもよく、バインダーと混合して成形してもよい。バインダーとしては、セルロース、フェノール樹脂、ポリビニルアルコール、酢酸ビニル等の一般に使用されているものを制限なく使用できる。

【0016】本発明の吸着材により吸着されるガスとしては、メタン、メタンを主成分とするガス（天然ガス、消化ガス）、エタン、プロパン、ブタン、ジメチルエ
20 テル、 CO_2 、硫化水素、酸素、窒素、 NO_x 、 SO_x 、 CO 、アセチレン、エチレン、アンモニアが例示され、蒸気としてはメタノール、エタノール、水、クロロホルム、アルデヒドなどが例示される。

【0017】本発明の吸着材は、ボンベ、タンク等の密閉容器に充填し、該容器にガスを導入することでガスを吸着させることができる。ガスないし密閉容器の温度は、相変化物質の相変化温度（通常は融点）以下である
30 のが好ましい。

【0018】

【発明の効果】本発明によれば、吸着材の温度が蓄熱材の相変化物質の相変化温度以下に保たれるため、吸着材の性能を高く保つことができる。

【0019】

【実施例】以下に、本発明を実施例により詳細に説明する。尚、本発明は実施例に限定されるものではない。

実施例 1

メラミン粉末 5 g に 3.7% ホルムアルデヒド水溶液 6.5 g と水 10 g を加え、pH を 8 に調整した後、約 70℃ まで加熱しメラミン-ホルムアルデヒド初期縮合物水溶液を得た。pH を 4.5 に調整したスチレン無水酸共重合体のナトリウム塩水溶液 100 g 中に、相変化を伴う化合物として n-ペンタデカン 60 g と高融点化合物としてステアリルアルコール 4 g を溶解した混合液を上記水溶液に激しく攪拌しながら添加し、粒径が 2.6 μm になるまで乳化を行なった。上記乳化液に上記メラミン-ホルムアルデヒド初期縮合物水溶液全量を添加し、70℃ で 2 時間攪拌を行なった後、pH を 9 に調整してカプセル化を行なった。このカプセルの乳化液と粉末の活性炭を混合比

率が活性炭に対してカプセルの量が15wt%になるように均一に混合し、乾燥させることにより目的物であるマイクロカプセルと活性炭の混合物を得た。

実施例 2

メラミン粉末5gに37%ホルムアルデヒド水溶液6.5gと水10gを加え、pHを8に調整した後、約70℃まで加熱しメラミン-ホルムアルデヒド初期縮合物水溶液を得た。pHを4.5に調整したスチレン無水酸共重合体のナトリウム塩水溶液100g中に、相変化を伴う化合物としてn-ペンタデカン60gと高融点化合物としてステアリルアルコール4gを溶解した混合液を上記水溶液に激しく攪拌しながら添加し、粒径が2.6μmになるまで乳化を行なった。上記乳化液に上記メラミン-ホルムアルデヒド初期縮合物水溶液全量を添加し、70℃で2時間攪拌を行なった後、pHを9に調整してカプセル化を行なった。このカプセルの乳化液と粉末の活性炭を混合比率が活性炭に対してカプセルの量が15wt%になるように均一に混合し、その後押し出し成型機によりwetな状態のペレットを得、そのペレットを乾燥させることにより目的物であるマイクロカプセルと活性炭の成型体を得た。

実施例 3

実施例1で用いたペンタデカンの代わりに相変化を伴う化合物として、n-オクタデカン70gと、高融点化合物としてベヘン酸1gを約90℃で溶解した混合液を用い、実施例1と同様にしてカプセル化を行なった。

実施例 4

実施例2で用いたペンタデカンの代わりに相変化を伴う化合物として、n-オクタデカン70gと、高融点化合物としてベヘン酸1gを約90℃で溶解した混合液を用い、

実施例2と同様にしてカプセル化を行なった。

実施例 5

実施例1で用いたペンタデカンを含むマイクロカプセルの代わりに、相変化を伴う化合物としてりん酸水素二ナトリウム・12水和物を含むマイクロカプセルを用いて、実施例1と同様にしてマイクロカプセルと活性炭の混合物を得た。

実施例 6

実施例1で用いたペンタデカンを含むマイクロカプセルの代わりに、相変化を伴う化合物としてりん酸水素二ナトリウム・12水和物を含むマイクロカプセルを用いて、実施例2と同様にしてマイクロカプセルと活性炭との成型体を得た。

実施例 7

実施例6により製造された成型体に対してメタンを1MPa G、0MPa Gの圧力において吸脱着を行なったところりん酸水素二ナトリウム・12水和物の融点と同じ36℃で吸脱着をすることが可能であった。また吸着量に関しては、85Ncc/gであった。

比較例 1

実施例6に使用した活性炭のみの場合、メタンを1MPa G、0MPa Gの圧力において吸脱着を行なったところ、吸着熱により中心部分は温度が上昇し、最高90℃に達した。また吸着量に関しては、45Ncc/gであった。

【0020】その他の実施例においても同様な効果を示した。

【0021】以上のようにマイクロカプセルを混合することにより温度上昇の防止および吸着性能が向上することが明らかである。

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-145832

(43)Date of publication of application : 29.05.2001

(51)Int.Cl.

B01J 20/30
B01D 53/02

(21)Application number : 11-329832

(71)Applicant : OSAKA GAS CO LTD

(22)Date of filing : 19.11.1999

(72)Inventor : SEKI KENJI
KISHIMOTO AKIRA

(54) ADSORBENT WITH HEAT STORAGE FUNCTION AND ITS MANUFACTURING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve the performance of an adsorbent.

SOLUTION: A latent heat storage type adsorbent comprises a heat storage material consisting of a microcapsule in which a phase transition material for adsorbing and emitting latent heat according to a temperature change is enclosed, and an adsorbent.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 06.01.2006

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]